


18

(19)  **Europäisch s Pat ntamt**
European Pat nt Offic
Office européen des br vets



(11) **EP 1 048 681 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: **02.11.2000 Patentblatt 2000/44**
(51) Int. Cl.⁷: **C08G 18/80, C08G 18/32**
(21) Anmeldenummer: **00108723.8**
(22) Anmeldetag: **22.04.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI
(30) Priorität: **29.04.1999 DE 19919482**
(71) Anmelder: **Byk-Chemie GmbH
46483 Wesel (DE)**

(72) Erfinder:
• **Haubennestel, Karlheinz
46487 Wesel (DE)**
• **Orth, Ulrich, Dr.
46485 Wesel (DE)**
(74) Vertreter: **Lelfert, Elmar, Dr.
Böhm Rauch Krämer Lelfert
Burgplatz 21-22
40213 Düsseldorf (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Thixotropie-Mittels und dessen Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer als Thixotropie - Mittel wirksamen, Harnstoffurethane enthaltenden Lösung, bei dem Monohydroxyverbindungen mit einem Überschuß von Toluylendiisocyanat umgesetzt werden, der nicht umgesetzte Teil des Toluylendiisocyanats aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und das erhaltene Monoisocyanat - Addukt mit Diaminen in Gegenwart eines Lithiumsalzes zu Harnstoffurethanen weiter umgesetzt werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Lösung zur Thixotropierung von Beschichtungsmitteln.

EP 1 048 681 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer als Thixotropie - Mittel wirksamen, Harnstoffurethane enthaltenden Lösung, bei dem Monohydroxyverbindungen mit Diisocyanat umgesetzt und die gebildeten Monoisocyanat - Addukte mit Diaminen in aprotischem Lösemittel in Gegenwart eines Lithiumsalzes zu Harnstoffurethanen weiter umgesetzt werden und die Verwendung der Lösung insbesondere zur Thixotropierung von Beschichtungsmitteln wie z. B. Lösungsmittelhaltigen, Lösungsmittelfreien und wässrigen Lacken, PVC-Plastisolen, Beschichtungen auf Epoxidbasis und auf Basis ungesättigter Polyesterharze.

[0002] Um die Rheologie von flüssigen Beschichtungsmitteln zu steuern, werden vorwiegend organisch modifizierte Bentonite, Kieselsäuren, hydriertes Rizinusöl und Polyamidwaxse eingesetzt. Nachteilig bei diesen Stoffen ist, dass sie meist trockene Feststoffe darstellen, die mittels Lösungsmitteln und Scherkräften zu einem Halbfabrikat aufgeschlossen bzw. durch gezielte Temperatursteuern in das flüssige Beschichtungsmittel eingebracht werden müssen. Werden diese Temperaturen nicht eingehalten, treten im fertigen Beschichtungsmittel Kristallite auf, die zu Fehlern in der Beschichtung führen können. Der generelle Nachteil dieser heute eingesetzten rheologischen Hilfsstoffe ist, dass sie zu Trübungen und Schleierbildungen (Haze) in klaren, transparenten Beschichtungen führen. Außerdem ist der Umgang mit trockenen, pulverförmigen Produkten, die Stäube bei der Verarbeitung verursachen, nicht gewünscht. Andere Lösungen zur Rheologiesteuern wurden dargestellt in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 198 519. Hier wird ein Isocyanat mit einem Amin in Gegenwart von Lackharz-Lösungen zu einem Harnstoff umgesetzt, der in feinst disperser Form nadelförmige Kristalle bildet. Diese so modifizierten Lackbindemittel werden als rheologiesteuern und ablaufverhindernde Bindemittel angeboten, als sogenannte **[** WARNING! FF 1.1 **]** sag control agents".

[0003] Der Nachteil dieser Produkte liegt darin begründet, dass sie immer an die Bindemittel gebunden sind, in denen sie hergestellt wurden und keine nachträgliche universelle Korrektur von fertigen Beschichtungsmitteln zulassen.

[0004] In dem europäischen Patent EP-B-0 006 252 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Thixotropiemittels beschrieben, das einige der o. g. Nachteile ausräumt, indem es Harnstoffurethane beschreibt, die in aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von LiCl durch Umsetzung von Isocyanataddukten mit Polyaminen hergestellt werden. Der Nachteil der so hergestellten Produkte liegt in der durch das Herstellungsverfahren bedingten undefinierten Struktur dieser Harnstoffurethane. Es werden zwar Isocyanatmonoaddukte beschrieben, tatsächlich liegen hier aber gar keine Monoaddukte vor, wie dies aus dem Beispiel klar ersichtlich wird, sondern Mischungen verschiedener Addukte. Bei dem beschriebenen Verfahren wird ein Mol eines Diisocyanates zunächst mit einem Mol eines Monoalkohols umgesetzt. Dabei entstehen teilweise die gewünschten NCO-funktionellen Monoaddukte, aber auch nicht NCO-funktionelle Diaddukte. Außerdem bleibt ein Anteil an monomerem Diisocyanat nicht umgesetzt.

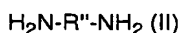
[0005] Die Anteile dieser verschiedenen Verbindungen können schwanken je nach Zugänglichkeit der NCO-Gruppe und der angewandten Reaktionsführung, wie Temperatur und Zeit. Der größte Nachteil liegt jedoch darin begründet, dass alle diese so hergestellten Addukte grössere Mengen nicht umgesetztes Diisocyanat enthalten, welches bei der weiteren Umsetzung mit Polyaminen in Gegenwart von Lithiumchlorid zu unkontrollierter Kettenverlängerung des Harnstoffurethans und zu polymeren Harnstoffen führt. Diese Produkte neigen dann zu Ausfällungserscheinungen und sind nur unter größten Schwierigkeiten in Lösung zu halten.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, welches Thixotropiemittel einer definierten Struktur erzeugt und damit eine größere Lagerstabilität über mehrere Monate der so hergestellten Lösungen zuläßt und damit eine sichere Anwendung der Produkte ermöglicht.

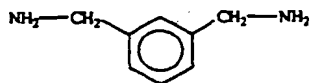
[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabenstellung dadurch gelöst werden kann, dass Monohydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (I)



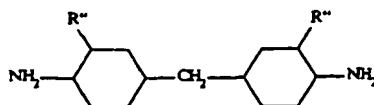
in der R für n-Alkyl oder i-Alkyl mit 4 bis 22 C-Atomen, Cycloalkyl mit 6 bis 12 C-Atomen, Aralkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, oder einen Rest der Formel $C_mH_{2m+1}(O-C_nH_{2n})_x$ - oder $C_mH_{2m+1}(OOC-C_vH_{2v})_x$ - mit $m = 1 - 22$, $n = 2 - 4$, $x = 1 - 15$ und $v = 4$ oder 5 steht mit einem 1,5- bis 5-fachen molaren Überschuß von Toluylendiisocyanat umgesetzt werden, der nicht umgesetzte Teil des Toluylendiisocyanats aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und das erhaltene Monoisocyanat - Addukt mit Diaminen der allgemeinen Formel (II)



mit $R'' = -C_yH_{2y}$ - mit $y = 2 - 12$ und/oder mit



und/oder mit



mit $\text{R}'' = \text{CH}_3$ - oder H in Gegenwart eines Lithiumsalzes umgesetzt wird.

[0008] Der molare Überschuß an Toluylendiisocyanat beträgt bevorzugt 2 - 4 Mol, besonders bevorzugt 2 - 3 Mol. Bevorzugt sind die Toluylendiisocyanat-Isomere mit 50-80% 2.4-Isomer-Anteil.

[0009] Nach beendeter Reaktion des Alkohols $\text{R}-\text{OH}$ mit Teilen des verfügbaren Diisocyanats zum Isocyanatmonoaddukt, wird der nicht umgesetzte Anteil des Diisocyanats aus dem Reaktionsgemisch entfernt, vorzugsweise unter schonenden Bedingungen im Vakuum abdestilliert.

[0010] Als Lithiumsalze können LiCl oder LiNO_3 eingesetzt werden, bevorzugt aber LiNO_3 . Der Feststoffgehalt der so erzeugten Harnstoffurethanlösungen beträgt 5 - 80 %, bevorzugt 20 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 - 50 %. Die Umsetzung der Monoaddukte mit dem Diamin erfolgt in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Butylpyrrolidon oder vergleichbaren Alkylpyrrolidon.

[0011] Der Anteil an Lithiumverbindungen beträgt 0,2 - 2 Mol, vorzugsweise 0,5 - 1,5 Mol, besonders bevorzugt 0,75 - 1,25 Mol Lithium bezogen auf das Aminäquivalent des eingesetzten Diamins.

[0012] Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von LiNO_3 im Gegensatz zu LiCl , da Chloridionen sich nachteilig in Beschichtungsmittel auswirken und die Korrosion der metallischen Untergründe fördern, auf welche die thixotropen Beschichtungsmittel aufgetragen werden.

[0013] Die so hergestellten Harnstoffurethane enthalten weder freie Isocyanat- noch freie Aminogruppen. Sie sind dementsprechend physiologisch unbedenklich. Des weiteren treten keine negativen Nebenreaktionen mit Bindemitteln oder Füllstoffen auf. Die Lagerstabilität dieser so hergestellten Harnstoffurethanlösungen ist außerordentlich hoch und beträgt bei normaler Lagertemperatur durchaus 6 Monate oder mehr.

1. Vergleichsbeispiel nach EP 0006252 (nicht erfindungsgemäß)

[0014] 1 Mol (174g) Toluylendiisocyanat (65% 2.4-Isomer, im folgenden T65 genannt) wird im Reaktionsgefäß vorgelegt und 1 Mol Butyltriglykol (mittleres MG: 212g) unter Rühren langsam zugetropft und nach bekanntem Verfahren zu Ende geführt. Dabei wird die Temperatur unterhalb 40°C gehalten. Das so hergestellte Isocyanat-Addukt hat einen freien TDI-Gehalt von 7,3 %, der Gesamt-NCO-Gehalt beträgt 10,9%. Diese Reaktionsmischung wird zu einer Lösung aus 0,5 Mol Xylyldiamin (68g) und 0,75 Mol LiCl , bezogen auf Aminäquivalent, in N-Methylpyrrolidon (NMP) zudosiert. Der FK beträgt 50 Gew.-%. Die Reaktion verläuft exotherm. Die so hergestellte Harnstoff-Lösung neigt nach relativ kurzer Zeit zur Ausbildung von Kristallen bzw. zur Gel-Bildung

2. Herstellung der Monoaddukte (erfindungsgemäß) Beispiele 1-8:

Beispiel 1:

[0015] 0,5 Mol (37g) n-Butanol werden bei 30 zu 1,25 Mol (217,5g) Toluylendiisocyanat (80% 2.4-Isomer, im folgenden T80 genannt) in 2 Std. zudosiert. Die Temperatur wird dabei unterhalb 45°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 2 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 33,0 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei $150 - 170^\circ\text{C}$ abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 16,9%, der freie TDI - Gehalt $< 0,5$

%

Beispiel 2:

5 [0016] 0,25 Mol Butyltriglykol (53g) (Hydroxylzahl: 265) werden bei Raumtemperatur zu 0,625 (108,75g) Mol Toluylendiisocyanat (T65) in 2 Std. zudosiert. Dabei wird die Temperatur unterhalb 45°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 2,5 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 26,0 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 10,7%, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Beispiel 3:

10 [0017] 0,3 Mol Decanol-1 (47,4g) werden bei 50°C zu 0,6 Mol (104,4g) Toluylendiisocyanat (T80) in 2 Std. zudosiert. Die Temperatur wird dabei zwischen 50°C und 55°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 3 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 24,9 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 12,7%, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Beispiel 4:

20 [0018] 0,3 Mol Dodecanol-1 (55,8g) werden bei 50°C zu 0,6 Mol (104,4g) Toluylendiisocyanat (T80) in 2 Std. zudosiert. Die Temperatur wird dabei zwischen 50°C und 55°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 3 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 23,6 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 11,7%, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Beispiel 5:

25 [0019] 0,2 Mol Cyclohexanol (20g) werden bei 30°C zu 0,8 Mol (139,2g) Toluylendiisocyanat (T65) in 2 Std. zudosiert. Die Temperatur steigt dabei an und wird zwischen 50°C und 55°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 3,5 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 36,9 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 15,4%, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Beispiel 6:

35 [0020] 0,25 Mol i-Tridecanol (50g) werden bei 40°C zu 0,75 Mol (130,5g) Toluylendiisocyanat (T65) in 2 Std. zudosiert. Die Temperatur wird dabei unterhalb 60°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 2 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 29,1 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 11,3%, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Beispiel 7:

40 [0021] 0,25 Mol Butanol (18g) werden mit 0,5 mol Caprolacton (57g) und 0,1% (0,075g) DBTL bei 160°C 6 Std. zur Reaktion gebracht und anschließend auf 50°C abgekühlt. Der so hergestellte Hydroxyester (BuCP2) (Hydroxylzahl 186) wird bei 40°C in 2 Std. zu 0,75 Mol Toluylendiisocyanat (130,5g) zudosiert. Die Temperatur wird dabei unterhalb 60°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 2 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 25,5 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 8,9 %, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Beispiel 8:

50 [0022] 0,2 Mol Methoxypolyethylenglykol 350 (70g) werden bei 50°C zu 0,6 Mol (104,4g) Toluylendiisocyanat (T80) in 2 Std. zudosiert. Die Temperatur wird dabei zwischen 50°C und 55°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird weiter 3 Std. gerührt, bis der theoretische NCO - Gehalt von 24,1 % erreicht ist. Der Überschuß des Isocyanates wird im Vakuum (0,1 mbar) bei 150 - 170° C abdestilliert. Der NCO-Gehalt beträgt 8,0%, der freie TDI - Gehalt < 0,5 %.

Tabelle 1

Monoaddukte				
Beispiel	Alkohol	NCO-Gehalt	Equ.-Gew	Mol-Verhältnis
1	Butanol	16,9 %	248	2,5 : 1
2	Butyltriglykol	10,7 %	392	2,5 : 1
3	Decanol	12,7 %	330	2 : 1
4	Dodecanol	11,7 %	358	2 : 1
5	Cyclohexanol	15,4 %	274	4 : 1
6	i-Tridecanol	11,3 %	372	3 : 1
7	BuCP2	9,2 %	457	3 : 1
8	MPEG 350	8,0 %	525	3 : 1

2. Herstellung der Harnstoffurethane (erfindungsgemäß) Beispiele 9-16:

Beispiel 9:

[0023] In 332 g N-Methylpyrrolidon werden bei 80°C 15,9 g LiCl und 68 g (0,5 mol) Xylylendiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 248 g des unter Beispiel 1 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Man erhält ein klares Produkt, das ohne Gelbildung längere Zeit stabil bleibt.

Beispiel 10:

[0024] In 476 g N-Methylpyrrolidon werden bei 80°C 15,9 g LiCl und 68 gr. (0,5 Mol) Xylylendiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 386 g des unter Beispiel 2 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Man erhält ein klares, über längere Zeit stabiles Produkt.

Beispiel 11:

[0025] In 424 g Dimethylformamid werden bei 80°C 25,8 g LiNO₃ und 68 g (0,5 Mol) Xylylendiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 332 g des unter Beispiel 3 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Das Produkt ist über einen längeren Zeitraum klar.

Beispiel 12:

[0026] In 839 g Dimethylacetamid werden bei 80°C 25,8 g LiNO₃ und 68 g (0,5 Mol) Xylylendiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 360 g des unter Beispiel 4 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 35 Gew.-%. Man erhält ein klares, über längere Zeit stabiles Produkt.

Beispiel 13:

[0027] In 374 g N-Methylpyrrolidon werden bei 80°C 15,9 g LiCl und 84 g (0,5 Mol) Hexamethyldiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 274 g des unter Beispiel 5 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Man erhält ein klares, über längere Zeit stabiles Produkt.

Beispiel 14:

[0028] In 361,5 g Dimethylformamid werden bei 80°C 12,9 g LiNO₃ und 42 g (0,25 Mol) Hexamethyldiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 186 g des unter Beispiel 6 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Man erhält ein klares, über längere Zeit stabiles Produkt.

Beispiel 15:

[0029] In 652 g N-Methylpyrrolidon werden bei 80°C 8,0 g LiCl und 27,2 g (0,2 Mol) Xylyldiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 191 g des unter Beispiel 7 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-%. Man erhält ein klares, über längere Zeit stabiles Produkt.

Beispiel 16:

[0030] In 245 g N-Methylpyrrolidon werden bei 80°C 9,0 g LiCl und 27,2 g (0,2 Mol) Xylyldiamin gelöst. Dann werden innerhalb 1 Std. 210 g des unter Beispiel 8 hergestellten Monoadduktes zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Harnstoffurethanlösung hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Man erhält ein klares, über längere Zeit stabiles Produkt.

Tabelle 2

Harnstoffurethane			
Beispiel-Nr	Monoaddukt aus Beispiel-Nr	Diamin	Lösemittel
9	1	Xylyldiamin	N-Methylpyrrolidon
10	2	Xylyldiamin	N-Methylpyrrolidon
11	3	Xylyldiamin	Dimethylformamid
12	4	Xylyldiamin	N-Methylpyrrolidon
13	5	Hexamethyldiamin	N-Methylpyrrolidon
14	6	Hexamethyldiamin	Dimethylformamid
15	7	Xylyldiamin	N-Methylpyrrolidon
16	8	Xylyldiamin	N-Methylpyrrolidon

Anwendungstechnische Beispiele:

[0031] Die erfindungsgemäßen Harnstoffurethane wurden in Wasser, Lösemittelmischungen und in Bindemittellösungen auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Gelen untersucht. Desweiteren wurden die erreichbaren Schichtdicken in den Bindemitteln ermittelt.

[0032] Als Lösemittelgemische wurden n-Butanol/Xylol 1:1 und n-Butylacetat/Methoxypropanol 1:1 eingesetzt.

Folgende Bindemittel wurden eingesetzt:

[0033]

Desmophen VPLS 2009: Hydroxyfunktionelles Polyacrylat, 70%ig in n-Butylacetat (Bayer AG)

Plexigum PQ 610: thermoplastisches Polyacrylat-Pulver, angelöst 60%ig in n-Butylacetat (Röhm GmbH)

Prüfung im Bindemittel:

[0034]

Es werden 1 % der Harnstoffurethan-Lösung unter starkem Rühren (Dispermat, 2m/sec.) in das lös mittelhaltige Bindemittel ingerührt.

Nach 24.Std. wird der Ablauftest bei 30 - 300 µm durchgeführt. Dazu wird diese Mischung mit einer Stufenraker aufgetragen.

B wertung: Standfestigkeit (Schichtdicke) in µm

Prüfung im Lösemittel bzw. Wasser:

[0035]

Zur Überprüfung der Gelstärke in Wasser bzw. in Lösemitteln werden die Harnstoffurethane durch einfaches Schütteln in das Wasser bzw. die Lösemittel eingearbeitet. Die Beurteilung erfolgt nach 4 Std.

Bewertung im Wasser bzw. Lösemittelgemisch: 1 = starkes Gel, 6 = kein Gel

[0036]

Tabelle 3

Anwendungstechnische Ergebnisse				
	Gelstärke in n-Butanol/ Xylol 1:4	Gelstärke in Butylacetat/ Methoxypropanol 3:1	Schichtdicke in Desmophen VPLS 2009	Schichtdicke in Plexigum PQ 610
Vergleichs beispiel	3-4	3-4	120 µm / leichte Stippen	90 µm / Stippen
Beispiel 9	2-3	2	150 µm / keine Stippen	150 µm / keine Stippen
Beispiel 10	2	2-3	180 µm / keine Stippen	150 µm / keine Stippen
Beispiel 11	2	2	150 µm / keine Stippen	180 µm / keine Stippen
Beispiel 12	2	2	150 µm / keine Stippen	210 µm / keine Stippen
Beispiel 13	2-3	2	150 µm / keine Stippen	150 µm / keine Stippen
Beispiel 14	2	2	180 µm / keine Stippen	180 µm / keine Stippen
Beispiel 15	2	2-3	150 µm / keine Stippen	120 µm / keine Stippen
	Gelstärke in Wasser			
Beispiel 16	2	-	150 µm / keine Stippen	-

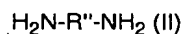
Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer als Thixotropie - Mittel wirksamen, Harnstoffurethane enthaltenden Lösung, bei dem Monohydroxyverbindungen mit Diisocyanat umgesetzt und die gebildeten Monoisocyanat - Addukte mit Diaminen in aprotischem Lösemittel in Gegenwart eines Lithiumsalzes zu Harnstoffurethanen weiter umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass Monohydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (I)

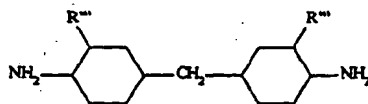
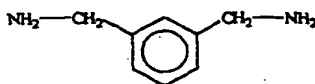


in d r R für n-Alkyl oder i-Alkyl mit 4 bis 22 C-Atomen, Cycloalkyl mit 6 bis 12 C-Atomen, Aralkyl mit 7 bis 12 C-

Atomen, oder einen Rest der Formel $C_mH_{2m+1}(O-C_nH_{2n})_x$ - oder $C_mH_{2m+1}(OOC-C_vH_{2v})_x$ - mit $m = 1 - 22$; $n = 2 - 4$, $x = 1 - 15$ und $v = 4$ oder 5 steht, mit einem 1,5- bis 5-fachen molaren Überschuß von Toluylendiisocyanat umgesetzt werden, der nicht umgesetzte Teil des Toluylendiisocyanats aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und das erhaltene Monoisocyanat-Addukt mit Diaminen der allgemeinen Formel (II)

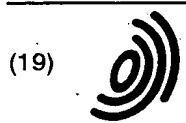


mit $R'' = -C_yH_{2y}$ - mit $y = 2 - 12$ und/oder mit



mit $R''' = CH_3$ - oder H in Gegenwart eines Lithiumsalzes umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 5 - 80 Gew.-% hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Überschuß an Toluylendiisocyanat 2 bis 4 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Toluylendiisocyanat - Isomerengemisch mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.-% 2,4 - Isomer verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 0,2 - 2 Mol Lithiumverbindung bezogen auf das Äquivalentgewicht des Diamins eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lithiumsalz $LiNO_3$ eingesetzt wird.
7. Verwendung der nach dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 hergestellten Lösung zur Thixotropierung von Beschichtungsmitteln.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 048 681 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
02.05.2001 Patentblatt 2001/18

(51) Int. Cl.⁷: **C08G 18/80**, C08G 18/32,
C08G 18/28

(43) Veröffentlichungstag A2:
02.11.2000 Patentblatt 2000/44

(21) Anmeldenummer: 00108723.8

(22) Anmeldetag: 22.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Haubennestel, Karlheinz
46487 Wesel (DE)
• Orth, Ulrich, Dr.
46485 Wesel (DE)

(30) Priorität: 29.04.1999 DE 19919482

(74) Vertreter: Lelfert, Elmar, Dr.
Lelfert & Steffan,
Burgplatz 21/22
40213 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: Byk-Chemie GmbH
46483 Wesel (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Thixotropie-Mittels und dessen Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer als Thixotropie - Mittel wirksamen, Harnstoffurethane enthaltenden Lösung, bei dem Monohydroxyverbindungen mit einem Überschuß von Toluylendiisocyanat umgesetzt werden, der nicht umgesetzte Teil des Toluylendiisocyanats aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und das erhaltene Monoisocyanat - Addukt mit Diaminen in Gegenwart eines Lithiumsalzes zu Harnstoffurethanen weiter umgesetzt werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Lösung zur Thixotropierung von Beschichtungsmitteln.

EP 1 048 681 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 8723

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 006 252 A (BYK MALLINCKRODT CHEM. PROD) 9. Januar 1980 (1980-01-09) * das ganze Dokument *	1-7	C08G18/80 C08G18/32 C08G18/28
A	GB 1 230 605 A (BECK KOLLER & CO) 5. Mai 1971 (1971-05-05) * Seite 5, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 25 * * Seite 8, Zeile 28 - Seite 8, Zeile 34; Ansprüche *	1-7	
A	US 4 383 068 A (BRANDT DIETER) 10. Mai 1983 (1983-05-10) * Spalte 11, Zeile 21 - Spalte 12, Zeile 7 *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 12. März 2001	Prüfer Annendola, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1803 03 82 (Pkt.009)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 8723

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-03-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0006252 A	09-01-1980	DE 2822908 B	19-07-1979
		AT 382635 B	25-03-1987
		AT 323879 A	15-08-1986
		ES 480951 A	16-08-1980
		JP 1217434 C	17-07-1984
		JP 54156040 A	08-12-1979
		JP 58029978 B	25-06-1983
		US 4314924 A	09-02-1982
GB 1230605 A	05-05-1971	BE 723327 A	16-04-1969
		DE 1745347 A	02-09-1971
		FR 1588693 A	17-04-1970
		SE 353337 B	29-01-1973
US 4383068 A	10-05-1983	AT 331934 B	25-08-1976
		AT 331933 B	25-08-1976
		AT 274173 A	15-12-1975
		BE 808466 A	29-03-1974
		BE 808467 A	29-03-1974
		CA 1006283 A	01-03-1977
		CA 1006284 A	01-03-1977
		DE 2359923 A	20-06-1974
		DE 2359929 A	12-06-1974
		DE 2360019 A	12-06-1974
		FR 2327295 A	06-05-1977
		FR 2327296 A	06-05-1977
		GB 1454388 A	03-11-1976
		GB 1454414 A	03-11-1976
		IT 1005517 B	30-09-1976
		IT 1005518 B	30-09-1976
		JP 49099131 A	19-09-1974
		JP 49099132 A	19-09-1974
		NL 7316870 A, B,	13-06-1974
		NL 7316873 A	13-06-1974
		US 3893956 A	08-07-1975
		AT 1049472 A	15-12-1975

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)